Ueber einige Condensationsproducte des Aldehyds *)

von *Aug. Kekulé*.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingelaufen den 14. Februar 1872).

I. *Theoretische Betrachtungen und historische Notizen über die Constitution des Benzols.*

Die Versuche, über welche ich im Nachfolgenden berichten will, wurden durch gewisse Betrachtungen über die Constitution des Benzols veranlafst, und ich halte es um so mehr für geeignet, wenigstens einige Andeutungen über diesen Gegenstand hier zu geben, als es mir vielleicht möglich sein wird, die Geschichte der Entwickelung unserer Ansichten über das Benzol durch Mittheilung einzelner wenig bekannter Momente zu ergänzen und meine eigenen Ansichten vollständiger darzulegen, als ich es seither für zweckmäfsig gefunden habe.

Als ich im Jahre 1865 meine Ansichten über die Constitution der aromatischen Verbindungen zuerst veröffentlichte **), stellte ich im Wesentlichen folgende Sätze auf, die freilich damals, der Natur der Sache nach, nicht so bestimmt gefafst waren, als wir sie jetzt auszudrücken gewohnt sind.

1) In allen aromatischen Substanzen kann eine gemeinschaftliche Gruppe, ein *Kern*, angenommen werden, der aus sechs Kohlenstoffatomen besteht.

2) Diese sechs Kohlenstoffatome sind so gebunden, dafs noch sechs Kohlenstoffverwandtschaften verwendbar bleiben.

---

*) Vgl. die vorl. Mittheilungen: Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. **2**, 362, 365; **3**, 135, 604.

) Diese Annalen **137, 158.

3) Durch Bindung dieser sechs Verwandtschaften mit anderen Elementen, welche ihrerseits weitere Elemente in die Verbindung einführen können, entstehen alle aromatischen Substanzen.

4) Zahlreiche Fälle von Isomerie unter den Benzolderivaten erklären sich durch die relativ verschiedene Stellung der die verwendbaren Verwandtschaften des Kohlenstoffkerns bindenden Atome.

5) Die Art der Bindung der sechs Kohlenstoffatome in dem sechswerthigen Benzolkern, also die Structur dieses Kerns, kann man sich so vorstellen, dafs man annimmt, die sechs Kohlenstoffatome seien abwechselnd durch je eine und durch je zwei Verwandtschaften zu einer ringförmig geschlossenen Kette vereinigt.

Es kommt mir nicht zu, die Frage zu erörtern, ob die Veröffentlichung dieser Hypothese für die weitere Entwickelung der Wissenschaft förderlich gewesen ist oder nicht; aber ich glaube nicht zu irren, wenn ich sage, dafs die vier ersten Sätze zur Zeit ihrer Aufstellung sich den damals bekannten Thatsachen direct anschlossen und dafs sie in nahezu allen seither gemachten Beobachtungen weitere Stützen fanden.

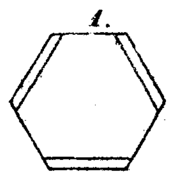
Der fünfte Satz ist an sich mehr hypothetischer Natur als die anderen, und ich habe wohl kaum nöthig, zu versichern, dafs ich die in ihm ausgesprochene Ansicht niemals für etwas Anderes gehalten habe als für eine Hypothese. Obgleich im Allgemeinen stillschweigend angenommen, ist er doch wiederholt Gegenstand der Discussion gewesen. In der That ergiebt sich direct aus den Principien der Werthigkeit, dafs über die Art der Bindung der sechs Kohlenstoffatome verschiedene Hypothesen aufgestellt werden können, und der in meiner ersten Mittheilung vorkommende Satz : „die einfachste Hypothese, welche man sich über diesen Gegenstand

bilden kann" u. s. w., zeigt wohl deutlich, dafs ich damals schon unter verschiedenen Hypothesen eine Auswahl traf.

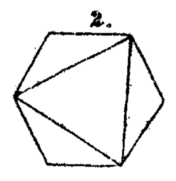
Wenn man bei der Discussion der über die Art der Bindung der sechs Kohlenstoffatome möglichen Hypothesen nur die Fälle berücksichtigt, bei welchen diese sechs Atome einen geschlossenen Ring oder überhaupt eine einheitliche Gruppe bilden, so ist immer eine sehr beträchtliche Anzahl von Fällen in Rücksicht zu ziehen. Wenn dann aus der grofsen Beständigkeit des aromatischen Kerns auf eine möglichste Gleichgewichtslage oder auf möglichst eng gedrängte und symmetrische Bindung geschlossen werden soll, so vermindert sich die Anzahl der noch zulässigen Hypothesen beträchtlich. Will man weiter aus dem Gesammtverhalten der aromatischen Substanzen den Schlufs ziehen, die sechs verwendbaren Verwandtschaften seien auf die sechs Kohlenstoffatome einigermafsen gleichmäfsig vertheilt und sie seien zudem gleichwerthig, so bleibt nur eine verhältnifsmäfsig geringe Zahl von Hypothesen als zulässig übrig.

Stellt man nach dem schon oft benutzten Schema, und um von vornherein den Gedanken einer ringförmigen Bindung auszudrücken, die Kohlenstoffatome in ein Sechseck, und verbindet man diejenigen Kohlenstoffpaare, die man sich in nochmaliger Bindung denkt, durch weitere Striche, so gelangt man zu Figuren, von welchen sich die folgenden drei durch besondere Symmetrie auszeichnen:

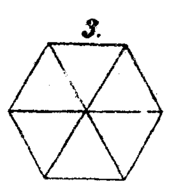
1.



2.



3.

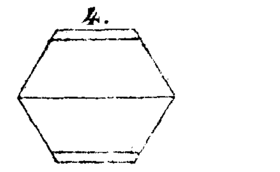


In jeder dieser drei schematischen Formeln ist eine gewisse Art der dichteren Bindung dreimal in Anwendung gebracht. In den Formeln 1 und 3 behält jedes Kohlenstoff-

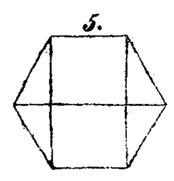
atom noch Eine Verwandtschaft; in 2 dagegen können drei Kohlenstoffatome durch je zwei Verwandtschaften thätig sein. Wenn man aus dem Verhalten der aromatischen Substanzen — wofür freilich zwingende Gründe nicht vorliegen — den Schlufs zieht, die sechs verwendbaren Verwandtschaften des aromatischen Kerns seien gleichmäfsig auf die sechs Kohlenstoffatome vertheilt, so verdienen nur die Schemata 1 und 3 noch weitere Berücksichtigung.

Nächst den mitgetheilten Formeln zeichnen sich noch die folgenden beiden durch Symmetrie aus:

4.



5.



Auch sie drücken den Gedanken aus, dafs jedes der sechs Kohlenstoffatome noch durch Eine Verwandtschaft thätig sein kann.

Alle sonst noch denkbaren Gruppirungen, gleichgiltig ob die durch 1, 2 und 3 ausgedrückten Bindungsweisen in andere Stellung gebracht, oder ob mehrere derselben anders combinirt werden, als diefs in 4 und 5 geschehen ist, führen zu so grofsen Unwahrscheinlichkeiten, dafs von ihnen nicht weiter die Rede zu sein braucht.

Das Schema 1 drückt nun die Hypothese aus, die ich ursprünglich mitgetheilt habe. Eine etwas modificirte Auffassung, auf die ich hier nicht näher eingehen will, gab bald nachher Havrez *). Dann machte Dewar **) darauf aufmerksam, dafs über die Bindung der sechs Kohlenstoffatome mancherlei Hypothesen aufgestellt werden können, unter

*) Principes de la chimie unitaire par P. Havrez, 1866; vgl Kekulé, Lehrb. der org. Chem. II, 515.

**) Proceedings of the Royal Society of Edinburgh, Session 1866 bis 1867, 82.

welchen er auch die durch das Schema 4 ausgedrückte aufführt. Später gab Claus *) ausführliche Betrachtungen über einzelne dieser Hypothesen; er discutirte wesentlich diejenigen, die durch die Schemata 3 und 5 ausgedrückt sind, und entschied sich dann zu Gunsten von Nr. 3, wie ihm denn überhaupt „Kerne mit centraler und kreuzweiser Bindung besonders wahrscheinlich" erschienen. Die durch Schema 4 ausgedrückte Ansicht wurde von Städeler **) 1868 ausgesprochen und begründet. Das von Kolbe ***) als rationeller Ausdruck für die chemische Constitution des Benzols mitgetheilte Symbol:

$$\left.\begin{matrix} CH \\ CH \\ CH \\ H_3 \end{matrix}\right\} C_3$$

fällt mit dem Schema 3 zusammen; vorausgesetzt, dafs man eine Ansicht über die Art der Bindung der Kohlenstoffatome hineinliest, die der Autor gewifs nicht durch sein Symbol hat ausdrücken wollen. Die von Carius †) gebrauchte Formel:

$$\underbrace{\underbrace{C^{CH}_{H} \quad C^{CH}_{H}} \quad C^{CH}_{H}}$$

ist an sich nicht ganz deutlich. Man weifs nicht, ob die kleiner geschriebenen Kohlenstoffatome zweiwerthig, oder ob und wie sie gebunden gedacht werden sollen. Soll sich oben dieselbe Bindung wiederholen wie unten, so fällt diese Auffassung mit der des Schema's 5 zusammen. In neuerer Zeit hat endlich Ladenburg ††) für die Formel 5 eine Lanze

---

*) Theoretische Betrachtungen und deren Anwendung zur Systematik der organischen Chemie von A. Claus. Freiburg 1867, 207.

) Journal für praktische Chemie **102, 105.

***) Ueber die chemische Constitution der org. Kohlenwasserstoffe, von H. Kolbe. Braunschweig 1869, 11.

†) Diese Annalen **140**, 287.

††) Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. 1869, 140 u. 172.

gebrochen, während Wichelhaus*) meint, die Auffassung 4 sei wohl geeignet, den verschiedenen Anforderungen Genüge zu leisten.

Es würde zu weit führen, wenn ich alle die Gründe zusammenstellen und discutiren wollte, die für und wider diese verschiedenen Ansichten beigebracht werden können und beigebracht worden sind; ich darf also wohl auf das verweisen, was von den genannten und anderen Fachgenossen über diesen Gegenstand mitgetheilt worden ist **).

Ich mufs jetzt bemerken, dafs auch mir die durch die Schemata 3 und 5 ausgedrückten Ansichten längere Zeit eine besondere Wahrscheinlichkeit zu haben schienen; und zwar wesentlich aus folgenden Gründen. Es mufs angenommen werden, dafs die Atome eines polyatomen Moleculs räumlich so angeordnet sind, dafs sie allen Anziehungskräften möglichst genügen können. Die Anordnung vieler Atome in einer Ebene wird zwar dadurch nicht ausgeschlossen, aber sie scheint auf den ersten Blick wenig wahrscheinlich zu sein. So könnte man veranlafst werden, denjenigen Anschauungen über das Benzol eine grofsere Wahrscheinlichkeit zuzuschreiben, aus welchen sich eine regelmäfsige Anordnung der sechs Kohlenstoffatome im Raume herleitet. Der durch das Schema 1 ausgedrückte Gedanke entspricht nun schon in der Betrachtung einer ebenen Anordnung, und auch das Modell, welches ich zur Versinnlichung unserer Vorstellungen über die Verkettung der Atome vor längerer Zeit empfohlen habe ***), führt zu einer Figur, in welcher alle Atome in einer und derselben Ebene stehen. Die Schemata 3 und 5 lassen sich

---

*) Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. 1869, 197.

) Vgl. V. Meyor, diese Annalen **156, 295 und **159**, 24; Hübner das. **158**, 33 und Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1871, 611.

***) Zeitschrift für Chemie 1867, 218.

durch das Modell in je zwei Weisen ausdrücken; die eine Form des Schema's 5 ist ein dreiseitiges Prisma mit den sechs Kohlenstoffatomen in den sechs Ecken; die schönere Form des Schema's 3 hat Aehnlichkeit mit einem auf einer Dreiecksfläche aufliegenden, etwas platt ausgebildeten Octaëder. Die von Wichelhaus empfohlene, durch das Schema 4 ausgedrückte Ansicht führt im Modell zu einer unsymmetrischen Figur.

Solche Betrachtungen und die Form derartiger Modellfiguren hatten mich Anfangs bestochen und während längerer Zeit geneigt gemacht, den durch die Schemata 3 und 5 ausgedrückten Ansichten eine besondere Wahrscheinlichkeit zuzuschreiben. Durch chemische Erwägungen bin ich dann wieder dazu geführt worden, meiner ursprünglichen Ansicht den Vorzug zu geben. Da zahlreiche Gründe zu Gunsten dieser Ansicht in letzter Zeit von anderer Seite vorgebracht worden sind, so kann ich mich hier auf wenige Andeutungen beschränken.

Die Bildung des Benzols aus Acetylen und die Synthese des Mesitylens aus Aceton erklären sich bei dieser Auffassung eben so leicht wie bei irgend einer anderen, und jedenfalls symmetrischer und deshalb eleganter, wie bei den durch die Schemata 4 und 5 ausgedrückten Ansichten. Die Beziehungen des Naphtalins und auch des Anthracens zu Benzol, so wie wir dieselben — freilich ohne zwingenden Grund — jetzt auffassen, lassen sich klar und deutlich ausdrücken, was bei Schema 3 und 5 nicht der Fall ist. Am meisten Werth glaube ich auf die Additionsfähigkeit des Benzols legen zu müssen. Da nämlich das Aethylen in derselben Weise wie das Benzol sich zu Chlor oder Brom zu addiren vermag, und da in dem Aethylen doch wohl doppelt gebundene Kohlenstoffatome angenommen werden müssen, so scheint die Annahme berechtigt oder wenigstens wahrscheinlich, eine solche Additionsfähigkeit

werde durch doppelte Kohlenstoffbindung hervorgebracht; die doppelte Bindung wird zur Hälfte gelöst und an die so verwendbar werdenden Kohlenstoffverwandtschaften tritt das sich addirende Haloïd. Im Aethylen ist die doppelte Bindung einmal vorhanden; es werden zwei Chloratome addirt. Im Benzol nimmt das Schema 1 drei doppelte Bindungen an, und dem entsprechend addiren sich auch drei Molecule oder sechs Atome. Wollte man den durch die Schemata 3 oder 5 ausgedrückten Ansichten den Vorzug geben, so müfste man annehmen, dafs auch Kohlenstoffatome, die nur in einfacher Bindung stehen, durch derartige Reactionen gelöst werden können, wofür unter den einfacheren Kohlenstoffverbindungen kein Beispiel bekannt ist. Bei der durch das Schema 4 ausgedrückten Ansicht müfste sogar die Annahme gemacht werden, dafs einfach gebundene und doppelt gebundene Kohlenstoffatome sich in gleicher Weise und mit gleicher Leichtigkeit zu lösen vermögen, was gewifs nicht wahrscheinlich ist. Zudem bringen alle diese Formeln (3, 4 und 5) in Betreff der Anzahl der Additionsproducte völlig in Verwirrung.

Zwei Bedenken, welche gegen meine Benzolformel vorgebracht worden sind, müssen jetzt berührt und das eine derselben etwas eingehender besprochen werden.

Nach der durch das Schema 1 ausgedrückten Ansicht sind die sechs Wasserstoffatome des Benzols absolut gleichwerthig. Es kann also nur Eine Art von Pentachlorbenzol geben. Die Existenz eines zweiten Pentachlorbenzols ist mit dieser Ansicht völlig unverträglich. Ich will die über die beiden Pentachlorbenzole vorliegenden Angaben nicht der Kritik unterziehen, aber ich glaube, man darf dem auf ihre Existenz begründeten Einwand kein allzu grofses Gewicht beilegen. Die Erfahrungen der neueren Zeit, und namentlich diejenigen, welche Beobachtungen betreffen, die mit der Benzoltheorie im Widerspruch zu sein schienen, rechtfertigen gewifs einiger-

mafsen die Vermuthung, dafs das eine der beiden Pentachlorbenzole durch genauere Untersuchung verschwinden werde.

Andererseits kann zu Gunsten dieser Benzolformel, und besonders der jetzt in Rede stehenden, aus ihr sich herleitenden Consequenz, angeführt werden, dafs sonst kein Fall von Isomerie bei Monoderivaten des Benzols beobachtet worden ist, und dafs specielle, auf Darstellung derartiger Isomerieen gerichtete Versuche, deren auch ich manche angestellt habe, stets negative Resultate geliefert haben.

Gewichtiger erscheint, wenigstens auf den ersten Blick, ein zweiter Einwand gegen die durch das Schema 1 ausgedrückte Benzolformel. Man sagt, und mit scheinbarem Recht, die Kohlenstoffpaare des Benzols seien zweierlei Art, doppelt gebundene und einfach gebundene. Für Biderivate mit benachbarter Stellung müsse es also, der Theorie nach, stets zwei Modificationen geben, je nachdem die Vertretung an C = C oder an C — C stattgefunden habe. So werde die Zahl isomerer Biderivate zu 4, während thatsächlich nie mehr als drei bekannt seien. Einzelne Chemiker haben daher die Benzolformel 1 verlassen und sich einer der durch 3 oder 5 ausgedrückten Ansichten zugewandt. Andere meinen, eine solche Verschiedenheit sei zwar ideell vorhanden, aber ein so feiner Unterschied der Structur übe keinen merklichen Einflufs auf die Eigenschaften aus, er bedinge Unterschiede, für deren Erkennung wir noch keine Mittel besitzen *). Ob die Schwierigkeit durch solche Hypothesen gehoben wird, lasse ich dahingestellt; ich meinerseits würde die von mir herrührende Benzolformel fallen lassen, wenn ich sie nur durch derartige Annahmen noch retten könnte. Dafs Ladenburg und mit ihm Andere auf die mögliche Verschiedenheit der Biderivate 1, 2 und 1, 6 (C=C, und C — C) wohl allzuviel

*) V. Meyer, diese Annalen **156**, 295.

Werth legen, habe ich mehrfach zu äufsern Gelegenheit genommen. Ich bin schon seit lange der Meinung, diese Ansicht leite sich mehr aus der Form ab, deren wir uns bedienen, als aus dem Gedanken, welchen diese Form in etwas unvollkommener Weise ausdrückt.

Ich halte es jetzt für geeignet, meine Ansichten über diesen Gegenstand etwas ausführlicher darzulegen. Diefs nöthigt mich freilich dazu, eine Hypothese mitzutheilen, die ich mir schon seit Jahren über die Art der Bewegung der Atome im Molecul gebildet habe, und deren Veröffentlichung ich auch jetzt noch zurückgehalten hätte, wenn ihre Anwendung auf das Benzol nicht zu Schlüssen führte, die mir für die Theorie des Benzols von Wichtigkeit zu sein scheinen. Dabei mufs ich zunächst bemerken, dafs ich für den Augenblick von dieser Hypothese nur diejenigen Punkte berühren werde, die mit dem in Rede stehenden Gegenstand in engster Beziehung stehen; zahlreiche andere Details meiner allgemeinen Anschauung bleiben also vorläufig unerörtert.

Die Atome müssen in den Systemen, die wir Molecule nennen, in fortwährender Bewegung angenommen werden. Diese Ansicht ist von Physikern und Chemikern schon häufig ausgesprochen und schon im ersten Theil meines Lehrbuchs wiederholt erörtert worden. Ueber die Form der intramolecularen Atombewegungen hat meines Wissens noch Niemand sich geäufsert. Die Chemie wird nun jedenfalls die Anforderung stellen müssen, dafs eine solche mechanische Hypothese dem von ihr erkannten Gesetz der Verkettung der Atome Rechnung trage. Eine planetarische Bewegung der Atome ist also nicht zulässig; die Bewegung mufs jedenfalls der Art sein, dafs alle Atome des Systems in derselben relativen Anordnung verharren, also stets zu einer mittleren Gleichgewichtslage zurückkehren. Wenn man nun unter den zahlreichen Vorstellungen die man sich etwa bilden könnte,

diejenige auswählt, welche am Vollständigsten den chemischen Anforderungen Rechnung trägt und sich am engsten an die Vorstellung anschliefst, welche die heutige Physik sich über die Art der Bewegung der Molecule gebildet hat, so wird man die folgende Annahme wohl für die wahrscheinlichste halten dürfen.

Die einzelnen Atome des Systems prallen in einer im Wesentlichen geradlinigen Bewegung an einander an, um sich, als elastische Körper, wieder von einander zu entfernen. Was man in der Chemie durch Werthigkeit (oder Atomigkeit) bezeichnet, gewinnt jetzt eine mehr mechanische Bedeutung: die Werthigkeit ist die relative Anzahl der Stöfse, welche ein Atom in der Zeiteinheit durch andere Atome erfährt. In derselben Zeit, in welcher die einwerthigen Atome eines biatomen Moleculs einmal aneinander prallen, kommen, bei gleicher Temperatur, zweiwerthige Atome eines ebenfalls biatomen Moleculs zweimal zum Stofs. Unter denselben Bedingungen ist in der Zeiteinheit bei einem aus zwei einwerthigen und einem zweiwerthigen Atome bestehenden Molecul die Anzahl der Stöfse für das zweiwerthige Atom = 2, für jedes der einwerthigen = 1.

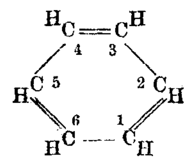
Zwei Atome des vierwerthigen Kohlenstoffs prallen, wenn sie, wie wir jetzt sagen, durch Eine Verwandtschaft gebunden sind, in der Zeiteinheit — also in der Zeit, in welcher der einwerthige Wasserstoff seine Bahn einmal zurücklegt —, einmal aneinander; sie stofsen in derselben Zeiteinheit noch mit drei anderen Atomen zusammen. Kohlenstoffatome, die wir jetzt doppelt gebunden nennen, prallen in der Zeiteinheit zweimal aneinander und erleiden in derselben Zeiteinheit nur zwei Stöfse durch andere Atome *) u. s. w.

---

*) Diese Vorstellung über die Bewegung der Atome im Molecul läfst sich durch phenakistoscopische Bilder sehr schön anschaulich machen.

Ueberträgt man diese Anschauung auf das Benzol, so erscheint die von mir vorgeschlagene Benzolformel als ein Ausdruck der folgenden Vorstellung. Jedes Kohlenstoffatom prallt in der Zeiteinheit dreimal an andere Kohlenstoffe und zwar an zwei andere Kohlenstoffatome an; einmal an das eine, zweimal an das andere. In derselben Zeiteinheit trifft es auch einmal mit dem Wasserstoff zusammen, welcher während derselben Zeit seine Bahn einmal zurücklegt.

Stellt man nun das Benzol durch die bekannte Sechseckformel dar, und berücksichtigt man irgend eins der sechs Kohlenstoffatome, z. B. das mit 1 bezeichnete:



so kann man die Stöfse, welche es in der ersten Zeiteinheit erfährt, ausdrücken durch:

1. 2, 6, h, 2,

worin h den Wasserstoff bedeutet. In der zweiten Zeiteinheit wendet sich dasselbe Kohlenstoffatom, welches gerade von 2 kommt, zunächst zu dem Kohlenstoff 6. Seine Stöfse während der zweiten Zeiteinheit sind:

2. 6, 2, h, 6.

Während die Stöfse der ersten Zeiteinheit durch die oben geschriebene Formel ausgedrückt werden, finden die der zweiten ihren Ausdruck in der folgenden Formel:

HC — CH
4 3
HC 5
2 CH
6 1
HC == CH

Dasselbe Kohlenstoffatom ist also in der ersten Zeiteinheit mit einem der beiden benachbarten, in der zweiten dagegen

mit dem anderen der benachbarten Kohlenstoffatome in doppelter Bindung.

Das einfachste Mittel aller Stöfse eines Kohlenstoffatoms ergiebt sich aus der Summe der Stöfse der beiden ersten Zeiteinheiten, die sich dann periodisch wiederholen. Dieses Mittel ist also :

2, 6, h, 2, 6, 2, h, 6;

und man sieht daher, dafs jedes Kohlenstoffatom mit den beiden anderen, mit welchen es zusammenstöfst, gleich oft zusammenprallt, also zu seinen beiden Nachbarn genau in derselben Beziehung steht. Die gewöhnliche Benzolformel drückt natürlich nur die in Einer Zeiteinheit erfolgenden Stöfse, also die eine Phase, aus, und so ist man zu der Ansicht verleitet worden, Biderivate mit den Stellungen 1,2 und 1,6 müfsten nothwendig verschieden sein. Wenn die eben mitgetheilte Vorstellung oder eine ihr ähnliche für richtig gehalten werden darf, so folgt daraus, dafs diese Verschiedenheit nur eine scheinbare, aber keine wirkliche ist.

So wahrscheinlich nach allen diesen Betrachtungen die von mir ursprünglich vorgeschlagene Benzolformel auch erscheinen mag, so kann doch nicht verkannt werden, dafs eine endgültige Lösung der Frage nach der inneren Constitution des Benzols kaum anders als auf dem Weg des Experiments erwartet werden kann. Es könnte nun freilich bei oberflächlicher Betrachtung scheinen, als sei eine derartige Frage dem Experiment überhaupt nicht zugänglich; bei genauerer Erwägung zeigt sich indefs, dafs an der Lösung doch nicht verzweifelt werden darf.

Die Structur des Benzols ist nämlich offenbar endgültig festgestellt, sobald es gelingt, diesen Kohlenwasserstoff synthetisch so darzustellen, dafs die Art der Synthese über die Art der Bindung der Kohlenstoffatome keinen Zweifel läfst. Da nun aus Aceton das mit dem Benzol homologe Mesitylen

erhalten werden kann, so schien mir zunächst der Aldehyd als Ausgangspunkt zu einer etwaigen Synthese des Benzols berücksichtigt werden zu müssen. Drei Molecule Aldehyd minus drei Moleculen Wasser enthalten die Elemente des Benzols.

Man erinnert sich nun, dafs Lieben *) schon vor längerer Zeit einen Körper dargestellt hat, der, wie er sich ausdrückt, durch den Einflufs schwacher Affinitäten entsteht, und bei dessen Bildung sich zwei Aldehydmolecule unter Austritt von Wasser vereinigen. Lieben sah diese Substanz für den Aether des Aldehyds an und gab ihr die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O$. Man weifs weiter, dafs Baeyer **) über die Condensation des Aldehyds einige Versuche angestellt hat, die jedoch zu keinen bestimmten Resultaten führten. Man wird zugeben müssen, dafs Baeyer's Angaben von einer neuen Untersuchung eher abschrecken, als dazu aufmuntern mufsten, und wenn ich mich dennoch entschlofs, in dieser Richtung neue Versuche anzustellen, so geschah diefs, weil mir das Problem der Benzolsynthese von ganz besonderer Wichtigkeit zu sein schien, und weil ich zudem die von Baeyer ausgesprochene Ansicht über die Condensation dreier Aldehydmolecule nicht gerade für besonders wahrscheinlich hielt.

Der Aldehyd konnte sich, so schien mir, in verschiedener Weise condensiren. Es war denkbar, dafs drei Aldehydmolecule sich unter Austritt von nur einem Molecul Wasser zu der Verbindung $C_6H_{10}O_2$ vereinigen; also zu der Substanz, deren Bildung Baeyer voraussetzt, und aus welcher, seiner Ansicht nach, das nach Terpentinöl riechende, chlorhaltige Product $C_6H_{10}Cl_4$ entstanden war. Dann hätte der Vorgang durch folgende Formeln ausgedrückt werden können, in

---

*) Diese Annalen **106**, 336.

) Diese Annalen Suppl. **5, 79 bis 81.

welchen die während der Condensation austretenden Atome eingeklammert sind :

$$\begin{array}{lcl} H_2(H)C - COH & & H_2C - COH \\ & & \quad | \\ H(O)C - CH_3 & \text{giebt} & HC - CH_3 \\ & & \quad | \\ H_2(H)C - COH & & H_2C - COH \end{array}$$

Würde sich aus dem gebildeten Condensationsproduct (einem zweiwerthigen Aldehyd), durch Elimination von Wasser, oder würde sich aus dem ihm entsprechenden Chlorid $C_6H_{10}Cl_4$ durch Entziehen von Salzsäure Benzol darstellen lassen, so wäre jedenfalls die von mir bevorzugte Benzolformel nicht mehr zulässig, und man würde wohl derjenigen Hypothese den Vorzug geben müssen, welche oben durch das Schema 3 ausgedrückt wurde.

Wahrscheinlicher als diese Art der Condensation schien mir, nach bekannten Analogieen, die folgende. Zwei Aldehydmolecule treten unter Elimination von einem Molecul Wasser zu einer Substanz von der Formel C_4H_6O zusammen. Dann mufs die Condensation nach folgendem Schema erfolgen :

$$\begin{array}{l} CH_3 - C(O)H \\ \quad H(H_2)C - COH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 - CH \\ \qquad \| \\ \quad CH - COH \end{array} = CH_3 - CH{=}CH - COH$$

und das Product mufs das Verhalten eines einwerthigen Aldehyds zeigen. Kann dieses Product mit einem weiteren Aldehydmolecul in derselben Weise nochmals Condensation erfahren, so mufs ein Körper von der empirischen Formel C_6H_8O entstehen, dessen Bildung sich durch folgendes Schema ausdrücken läfst :

$$\begin{array}{l} CH_3 - CH{=}CH - C(O)H \\ \qquad C(H_2)H - COH \end{array} = CH_3 - CH{=}CH - CH{=}CH - COH.$$

Läfst sich diesem Product dann Wasser entziehen oder kann das ihm entsprechende Chlorid $C_6H_8Cl_2$ zwei Salzsäuremolecule eliminiren, so mufs Benzol oder wenigstens ein Kohlenwasserstoff von der Formel des Benzols erhalten werden. Ist

dieser Kohlenwasserstoff wirklich Benzol, so ist die von mir vorgeschlagene Benzolformel zwar nicht absolut bewiesen, aber doch wenigstens sehr wahrscheinlich.

Ich mufs nun gleich weiter bemerken, dafs es mir bis jetzt nicht gelungen ist, aus dem Aldehyd Benzol oder auch nur einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Benzols darzustellen. Meine Versuche beweisen, dafs die Condensation des Aldehyds nach den Gesetzen erfolgt, welche ich in zweiter Linie erörtert habe; aber die Gewinnung des zweiten Condensationsproductes (C_6H_8O) ist mit so grofsen Schwierigkeiten und so grofsen Verlusten verbunden, dafs es mir bis jetzt nicht gelungen ist, die Condensation weiter fortzuführen.

II. *Condensation von Aldehyd unter Wasseraustritt.*

Ich habe zunächst die Condensation des Aldehyds mittelst Salzsäure versucht und mich dabei bei einzelnen Operationen möglichst den von Baeyer gegebenen Vorschriften angeschlossen. Die Einwirkung verläuft etwa so wie es Baeyer angiebt, je nach der Menge der Salzsäure und je nach der Temperatur bald rascher, bald langsamer. Statt das Product mit Phosphorsuperchlorid zu behandeln, habe ich es zunächst mit Wasserdampf und dann für sich der Destillation unterworfen. Dabei wurde stets ein Körper erhalten, der vollständig den Geruch und annähernd den Siedepunkt des sogenannten Acraldehyds besafs. Gleichzeitig wurde ein krystallinisches Product beobachtet, dessen Analyse zu der Formel C_4H_7ClO führte, und von dessen Natur ich mir Anfangs keine Rechenschaft zu geben vermochte. Bei einzelnen Operationen wurde aufserdem ein mit Wasserdämpfen flüchtiger und schön krystallisirender Körper erhalten, dessen Analyse zu der Formel $C_{10}H_{18}Cl_2O_3$ führt.

Diese Beobachtungen liefsen es wahrscheinlich erscheinen, dafs sich zunächst nur zwei Aldehydmolecule condensiren. Sie liefsen es wünschenswerth erscheinen, zunächst den sogenannten Acraldehyd einer genauen Untersuchung zu unterwerfen und gleichzeitig die von Lieben als Aldehydäther bezeichnete Verbindung von Neuem darzustellen.

Der Versuch zeigte bald, dafs der Aldehyd bei Einwirkung gröfserer Mengen von Chlorzink fast vollständig verharzt und sogar verkohlt. Die Menge des Chlorzinks wurde dann schrittweise vermindert, und es ergab sich, dafs der Aldehyd, wenn er mit wenig Chlorzink, zweckmäfsig sogar bei Anwesenheit von etwas Wasser, längere Zeit auf 100° erhitzt wird, reichliche Mengen eines Körpers liefert, der alle Eigenschaften besitzt, welche Bauer *) für den Acraldehyd angiebt. Eine genauere Untersuchung lehrte, dafs diese Substanz nur schwer in völlig trockenem Zustand erhalten werden kann, und dafs sie, nach vollständiger Reinigung, nach der Formel C_4H_6O zusammengesetzt ist, nicht aber nach der Formel $C_4H_8O_2$, welche Bauer dem Acraldehyd zuschreibt.

Eine Wiederholung der Versuche von Lieben **) führte, so weit es den Verlauf der Reaction, die Eigenschaften und die Zusammensetzung des gebildeten Productes angeht, im Wesentlichen zu einer Bestätigung von Lieben's Angaben. Das nach Lieben's Vorschriften dargestellte Product erwies sich als völlig identisch mit dem vermittelst Chlorzink dargestellten Körper. Beide wurden als identisch mit der Substanz erkannt, die ich durch Einwirkung von Salzsäure auf Aldehyd erhalten hatte und von welcher oben die Rede war.

Ich will weiter unten auf die Darstellung und die Eigenschaften des so erhaltenen Körpers näher eingehen, und zu-

---

*) Vgl. Wurtz, diese Annalen **108**, 84; Bauer, daselbst **117**, 141.

) Diese Annalen **106, 336.

nächst über seine chemische Natur und seine innere Constitution Einiges bemerken. Die Substanz zeigt in reinem Zustand durchaus nicht die leichte Verharzbarkeit, oder die aufserordentliche Veränderlichkeit, von welcher Lieben und Baeyer sprechen. Sie kann in verschlossenen Gefäfsen unverändert aufbewahrt werden und wird nur durch anhaftende Salzsäure oder sonstige Verunreinigungen zu weiterer Condensation geneigt. Durch Oxydation, und zwar schon durch freiwillige Oxydation an der Luft, geht sie mit ausnehmender Leichtigkeit in eine krystallisirbare Säure über, die nichts anderes als Crotonsäure ist. Das Condensationsproduct des Aldehyds mufs also, wie diefs aus den oben mitgetheilten Betrachtungen vorhergesehen werden konnte, als Crotonaldehyd angesehen werden.

Schon die Bildung dieses Crotonaldehyds läfst kaum einen Zweifel darüber, dafs er die beiden mittleren Kohlenstoffatome in dichterer Bindung enthält, und dafs er nach dem oben schon mitgetheilten Schema entstanden ist :

$$\begin{matrix} CH_3 - C(O)H \\ \quad C(H_2)H - COH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 - CH \\ \| \\ CH - COH \end{matrix} = CH_3-CH=CH-COH.$$

Wollte man nämlich annehmen, bei der Condensation sei nur eines der austretenden Wasserstoffatome aus einer CH_3-Gruppe, das andere dagegen aus einer COH-Gruppe entnommen worden, so würde das Product nicht mehr die aldehydbildende Gruppe COH enthalten und es könnte also auch die Eigenschaften eines Aldehyds nicht zeigen. Dafs aber die beiden Wasserstoffatome aus einer und derselben Methylgruppe herrühren und nicht etwa aus beiden, — eine Annahme, welche für den aus Aldehyd entstehenden Crotonaldehyd zu der Formel $CH_2 = CH - CH_2 - COH$ führen würde, — kann wohl mit ziemlicher Sicherheit aus der offenbar analogen, von Bertagnini entdeckten und schon öfter interpretirten Synthese der Zimmtsäure geschlossen werden :

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C(O)H \\ \quad C(H_2)H-COCl \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5-CH \\ \quad \| \\ CH-COCl \end{array} = C_6H_5-CH{=}CH-COCl.$$

In diesem Fall ist die Constitution des Productes mit ziemlicher Sicherheit festgestellt und man kann auch kaum annehmen, dafs der mit dem aromatischen Kern schon verbundene Kohlenstoff nochmals in diese aromatische Gruppe eingreife. Dieselbe Condensation wird aber dann für die Bildung des Crotonaldehyds aus Aldehyd zum Mindesten sehr wahrscheinlich.

Man sieht also, dafs für die Condensation des Aldehyds offenbar dasjenige Gesetz der Condensation angenommen werden mufs, welches Baeyer in der Nachschrift zu seiner ausführlichen Abhandlung über die Condensationsproducte des Acetons andeutet *). Die in dieser Nachschrift und in der Abhandlung selbst mitgetheilten Ansichten, und Baeyer's spätere Betrachtungen über die Condensation des Aldehyds **) zeigen, dafs man sich im Allgemeinen über den Mechanismus solcher Condensationen sehr verschiedene Vorstellungen bilden kann, und dafs ein sicheres und in allen Fällen zutreffendes Gesetz der Condensation noch nicht ermittelt ist. Wenn man die gewifs wahrscheinliche Annahme machen will, das dem Aldehyd in vieler Hinsicht ähnliche Aceton condensire sich in derselben Art, so wird man der Auffassung, welche Baeyer in der oben schon erwähnten Nachschrift andeutet, den Vorzug vor den in der Abhandlung selbst entwickelten Ansichten geben müssen, und man wird daher den Mesitäther als ein Aceton ansprechen und durch folgende Formel ausdrücken dürfen :

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>C{=}CH-CO-CH_3.$$

---

*) Diese Annalen **140**, 306.

) Daselbst **140, 303 und Suppl. **5**, 81.

Crotonaldehyd. — Der Aldehyd erleidet bei Einwirkung sehr vieler Substanzen Condensation unter Bildung von Crotonaldehyd. Spuren von Salzsäure oder Schwefelsäure, Chlorzink, die von Lieben schon angewandten und zahlreiche andere Salze wirken in dieser Weise. Die Condensation findet selbst bei gewöhnlicher Temperatur statt, aber sie erfolgt dann meistens sehr langsam; durch Erhitzen wird sie wesentlich beschleunigt.

Die beste Ausbeute an Crotonaldehyd wurde nach folgendem Verfahren erhalten. Man setzt zu reinem Aldehyd sehr wenig Chlorzink und einige Tropfen Wasser, und erhitzt, zweckmäfsig in Sodawasserflaschen, ein oder zwei Tage auf 100° Man destillirt im Wasserbad den unveränderten Aldehyd ab und setzt die Destillation in einem Strom von Wasserdampf fort. Im Rückstand bleiben höhere Condensationsproducte, von welchen weiter unten die Rede sein soll. Mit den Wasserdämpfen destillirt der Crotonaldehyd über, neben einer geringen Menge höherer Condensationsproducte. Wenn der unverändert gebliebene Aldehyd, mit welchem stets etwas Crotonaldehyd abdestillirt, von Neuem mit Chlorzink erhitzt werden soll, so ist es zweckmäfsig, die erste Erhitzung nicht allzulange, höchstens 24 Stunden, dauern zu lassen; man vermeidet so, wenigstens theilweise, die Bildung höherer Condensationsproducte. Der mit dem Wasser überdestillirte Crotonaldehyd schwimmt nur zum Theil als leichtere Schicht auf dem Wasser; eine beträchtliche Menge ist in dem Wasser gelöst. Unterwirft man diese Lösung der Destillation, so geht der Crotonaldehyd mit dem zuerst abdestillirenden Wasser über, und man kann also, indem man nach jeder Destillation den aufschwimmenden Aldehyd abhebt und die wässerige Lösung so lange und so oft destillirt als sie noch stark stechend riecht, fast allen Crotonaldehyd gewinnen. Aus der letzten wässerigen Flüssigkeit wird der Crotonaldehyd durch

Chlorcalcium abgeschieden. Schliefslich trocknet man mit Chlorcalcium und rectificirt, wobei der Crotonaldehyd zwischen 103 und 105° überdestillirt, während wieder geringe Mengen höher siedender und complicirter zusammengesetzter Destillationsproducte erhalten werden.

Ueber die Gewinnung des Crotonaldehyds aus den bei Einwirkung von Salzsäure auf Aldehyd entstehenden Producten soll weiter unten, gelegentlich des Körpers $C_{16}H_{18}Cl_2O_3$ Näheres mitgetheilt werden.

Der Crotonaldehyd hält hartnäckig Wasser zurück, und es gelingt, wie es scheint, nur sehr schwer, ihn in völlig trockenem Zustand darzustellen. Wiederholt mit Chlorcalcium behandelte Producte zeigten doch noch einen etwas zu niedrigen Kohlenstoff- und einen zu hohen Wasserstoffgehalt.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen gefunden :

1. 0,1797 Grm. gaben 0,4450 Kohlensäure und 0,1480 Wasser.
2. 0,1810 Grm. gaben 0,4463 Kohlensäure und 0,1470 Wasser.
3. 0,2095 Grm. gaben 0,5190 Kohlensäure und 0,1688 Wasser.
4. 0,2120 Grm. gaben 0,5186 Kohlensäure und 0,1732 Wasser.

Die Formel C_4H_6O verlangt :

	Theorie		1.	2.	3.	4.
C_4	48	68,57	67,54	67,25	67,56	66,71
H_6	6	8,57	9,15	9,02	8,95	9,08
O	16	22,86	—	—	—	—
	70	100,00.				

Aehnliche Schwierigkeiten in Betreff der Reindarstellung scheint auch L i e b e n beobachtet zu haben.

Der Crotonaldehyd ist eine farblose Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren etwas gelb färbt. Er siedet bei 104 bis 105°, riecht Anfangs angenehm obstartig, dann höchst stechend, dem Acroleïn ähnlich. In Wasser ist er ziemlich löslich, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Er zieht aus der Luft Sauerstoff an und bildet direct krystallisirte Crotonsäure; auch von Silberoxyd wird er leicht zu Crotonsaure oxydirt. Die Ein-

wirkung energischer Oxydationsmittel wird in einem späteren Theil dieser Mittheilung besprochen werden. Mit Salzsäure verbindet sich der Crotonaldehyd direct zu Monochlorbuttersäurealdehyd, mit Phosphorsuperchlorid erzeugt er Crotonylenchlorid.

Crotonylenchlorid. — Behandelt man Crotonaldehyd mit Phosphorsuperchlorid, so entsteht als Hauptproduct das dem Aldehyd entsprechende Chlorid $C_4H_6Cl_2$, welches ich vorläufig Crotonylenchlorid nennen will. Zu seiner Darstellung läfst man am Zweckmäfsigsten den Crotonaldehyd langsam zu Phosphorsuperchlorid fliefsen, zersetzt nach beendigter Oxydation das gebildete Phosphoroxychlorid mit kaltem Wasser, trocknet das schwere Oel über Chlorcalcium und rectificirt.

Das Crotonylenchlorid ist eine farblose Flüssigkeit von 1,131 spec. Gewicht bei 20°; es siedet bei 125 bis 127° und besitzt einen eigenthümlichen, schwach ätherartigen Geruch.

Die Analyse gab folgende Resultate :

1. 0,2313 Grm. gaben 0,3230 Kohlensäure und 0,1056 Wasser.
 0,2350 Grm. gaben 0,5370 Chlorsilber.
2. 0,2755 Grm. gaben 0,3851 Kohlensäure und 0,1220 Wasser.
 0,2574 Grm. gaben 0,5872 Chlorsilber.

	Theorie		Versuch	
			1.	2.
C_4	48	38,40	38,09	38,12
H_6	6	4,80	5,07	4,92
Cl_2	71	56,80	56,53	56,44
		100,00.		

Bringt man das Crotonylenchlorid mit alkoholischer Kalilösung zusammen, so scheidet sich schon in der Kälte und noch rascher beim Erhitzen Chlorkalium aus. Der Gedanke lag nahe, dafs dabei unter Austritt von Salzsäure das Chlorid C_4H_5Cl gebildet werde, und ich gab mich sogar der Hoffnung hin, aus diesem durch weitere Wegnahme von Salzsäure das vielgesuchte Diacetylen gewinnen zu können.

Neues Chlorid	Diacetylen
HC = CH	HC = CH
| |	| |
H_2C — CHCl	HC = CH

Leider ist mir diefs bis jetzt nicht gelungen. Meine Versuche machen es zwar sehr wahrscheinlich, dafs die Reaction, *wenigstens* für einen Theil des Crotonylenchlorids, in dieser Richtung verläuft, aber obgleich ich über ein Pfund Crotonaldehyd für diese Versuche geopfert habe, so ist es mir doch nicht gelungen, weder das Chlorid C_4H_5Cl, noch das Diacetylen rein darzustellen.

Das Crotonylenchlorid wurde mit wechselnden Mengen von alkoholischem Kali längere Zeit gekocht; dann wurde zunächst für sich und nachher mit Wasserdampf abdestillirt; die in Wasser unlöslichen Oele wurden getrocknet und rectificirt. Die Ausbeute war stets eine sehr geringe; eine beträchtliche Menge des Bichlorids war unverändert geblieben, eine andere hatte sich in harzartige nicht destillirbare Producte verwandelt. Nur sehr geringe Mengen destillirten bei verhältnifsmäfsig niederen Temperaturen über, und es war gleichzeitig ein Körper entstanden, dessen Siedepunkt nicht viel höher liegt, als der des angewandten Crotonylenchlorids.

Da ich bei wiederholter Rectification des niedriger siedenden Productes bei 64 bis 65^0 Neigung zu constantem Siedepunkt zu beobachten glaubte, so habe ich die bei dieser Temperatur übergehenden Antheile der Analyse unterworfen. Ich fand einmal 38,1 pC., dann 33,16 pC., 33,03 pC., 31,1 pC. und 30,5 pC. Chlor. Eine Verbrennung der Substanz, in welcher 33,16 pC. Chlor gefunden worden war, gab 61,21 pC. Kohlenstoff und 7,11 pC. Wasserstoff. Das Chlorid C_4H_5Cl verlangt 40,1 pC. Chlor, 54,2 pC. Kohlenstoff und 5,6 pC. Wasserstoff. Berücksichtigt man den niedrigen Siedepunkt, so wird man wohl annehmen dürfen, dafs das Product wesentlich aus dem Chlorid C_4H_5Cl bestand, dem indessen schon ein

durch weitere Zersetzung gebildeter Kohlenwasserstoff beigemengt war. Auch die äufseren Eigenschaften sprechen für diese Vermuthung; die Substanz war leichter als Wasser und besafs den Geruch der gechlorten Kohlenwasserstoffe.

Das oben erwähnte schwerer flüchtige Product siedet bei 133 bis 135°. Seine Analyse gab folgende Zahlen :

1. 0,2947 Grm. gaben 0,5754 Kohlensäure und 0,2210 Wasser.
   0,2648 Grm. gaben 0,2994 Chlorsilber.
2. 0,2864 Grm. gaben 0,5540 Kohlensäure und 0,2175 Wasser.
   0,2264 Grm. gaben 0,2600 Chlorsilber.
3. 0,1615 Grm. gaben 0,1953 Chlorsilber.
4. 0,3115 Grm. gaben 0,3175 Chlorsilber.

Die aus diesen Daten sich herleitenden Zahlen stimmen annähernd mit der Formel $C_6H_{11}ClO$ überein.

			1.	2.	3.	4.
C_6	72	53,53	53,25	52,75	--	—
H_{11}	11	8,18	8,33	8,44	—	—
Cl	35,5	26,39	27,97	28,41	29,92	24,74
O	16	11,90	—	—	—	—
	134,5.					

Man darf daher wohl annehmen, dafs ein Theil des Crotonylenchlorids unter Mitwirkung des Alkohols so zersetzt werde, dafs der Alkoholrest OC_2H_5 an die Stelle des einen Chloratoms tritt, um so die ätherartige Verbindung $C_4H_6\begin{cases}O.C_2H_5\\Cl\end{cases}$ zu erzeugen.

Chlorbuttersäurealdehyd. — Der Crotonaldehyd verbindet sich, wie oben schon erwähnt wurde, direct mit Salzsäure und erzeugt so eine krystallisirbare Verbindung von der Zusammensetzung des Chlorbuttersäurealdehyds. Zur Darstellung dieses Körpers sättigt man Crotonaldehyd, zweckmäfsig unter Abkühlen, mit Salzsäuregas und läfst einige Zeit stehen. Meistens erstarrt das Product direct krystallinisch; bisweilen bleibt es flüssig. Man wascht mit Wasser, löst in

Alkohol, kocht unter Zusatz von Marmor und setzt dann Wasser zu. Man gewinnt so ein dickflüssiges Oel, welches beim Erkalten fast vollständig erstarrt. Durch Auspressen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird die Substanz leicht rein erhalten.

Dafs auch bei Einwirkung von Salzsäure auf den Aldehyd der Essigsäure Chlorbuttersäurealdehyd gebildet wird, ist oben bereits angedeutet worden, einige Details über diese Bildung sollen nachher noch mitgetheilt werden.

Der Chlorbuttersäurealdehyd bildet weifse dicke Nadeln, die bei 96 bis 97° schmelzen. Er ist in Wasser unlöslich; von Alkohol wird er in der Hitze leicht, in der Kälte nur wenig gelöst. Mit Wasserdämpfen ist er nur sehr wenig flüchtig.

Die Analyse führte zu Zahlen, die mit der Formel C_4H_7ClO hinlänglich übereinstimmen.

A. Aus Crotonaldehyd.

1. 0,2490 Grm. gaben 0,4101 Kohlensäure und 0,1535 Wasser.
   0,2616 Grm. gaben 0,3525 Chlorsilber.
2. 0,2241 Grm. gaben 0,3680 Kohlensäure und 0,1420 Wasser.
3. 0,2432 Grm. gaben 0,4044 Kohlensäure und 0,1550 Wasser.

B. Aus Aldehyd.

4. 0,2095 Grm. gaben 0,3476 Kohlensäure und 0,1355 Wasser.
   0,2705 Grm. gaben 0,3623 Chlorsilber.
5. 0,3470 Grm. gaben 0,4565 Chlorsilber.
6. 0,3756 Grm. gaben 0,4910 Chlorsilber.

Daraus berechnet sich :

	Theorie		Gefunden					
			1.	2.	3.	4.	5.	6.
C_4	48	45,07	44,92	44,89	45,35	45,25	—	—
H_7	7	6,57	6,85	7,04	7,08	7,19	—	—
Cl	35,5	33,33	33,34	—	—	33,13	32,55	32,34
O	16	15,03	—	—	—	—	—	—
	106,5.							

Es ist mir bis jetzt nicht gelungen den Chlorbuttersäurealdehyd durch Oxydation in die entsprechende Chlorbuttersäure zu verwandeln. Bei einem Oxydationsversuch mittelst Chromsäure wurde, neben einer geringen Menge einer chlorhaltigen Säure, viel Essigsäure erhalten, und es scheint daher, als bewirke das Chlor eine Spaltung des Moleculs, in ähnlicher Weise, wie es in anderen Fällen der Sauerstoff thut. Die Bildung der Essigsäure läfst aufserdem für das Chloratom die folgende Stellung wahrscheinlich erscheinen :

$$CH_3 - CHCl - CH_2 - COH$$

Durch Kochen des Chlorbuttersäurealdehyds mit Wasser und Silberoxyd wurde ein krystallisirbares Silbersalz erhalten, welches nach einer Silberbestimmung oxybuttersaures Silber zu sein scheint. Ob die so dargestellte Oxysäure mit der β-Oxybuttersäure von Wislicenus identisch ist, mufs durch weitere Versuche entschieden werden. Kocht man den Chlorbuttersäurealdehyd mit Schwefelsäure, so wird Crotonaldehyd regenerirt.

Die Beobachtung, dafs der Crotonaldehyd durch Vereinigung mit Salzsäure Chlorbuttersäurealdehyd erzeugt, läfst es wahrscheinlich erscheinen, dafs die von Geuther und Cartmell als salzsaures Acroleïn beschriebene Verbindung, welche durch Einwirkung von Salzsäure auf das mit dem Crotonaldehyd homologe Acroleïn dargestellt worden war, nichts anderes ist als Chlorpropionsäurealdehyd.

Chlorhaltige Verbindung $C_{10}H_{18}Cl_2O_3$. — Bei der Einwirkung von Salzsäure auf Aldehyd entsteht, wie weiter oben schon angegeben wurde, neben Crotonaldehyd, Chlorbuttersäurealdehyd und höheren Condensationsproducten noch eine chlorhaltige Verbindung von complicirter Zusammensetzung. Um die Bedingungen verständlich zu machen, in welchen diese Substanz erhalten wurde, mufs ich Einiges über die Versuche mittheilen, die ich über die Einwirkung von Salzsäure auf

Aldehyd angestellt habe. Wird Aldehyd unter Abkühlen mit Salzsäure gesättigt und dann sich selbst überlassen, so bilden sich schon nach zwei Tagen zwei Schichten, von welchen die untere wesentlich aus wässeriger Salzsäure besteht. Läfst man längere Zeit stehen, so wird die obere Schicht dunkler und dickflüssiger. Wird die obere Schicht abgehoben und direct destillirt, so entweichen Ströme von Salzsäure und es geht ein stechend riechendes, in Wasser untersinkendes Oel über, während ein grofser Theil als nicht flüchtige zähe Masse zurückbleibt. Wird die obere Schicht zuerst mit Wasser gewaschen und dann der Destillation unterworfen, so ist das Verhalten im Allgemeinen dasselbe, aber die Menge des zähen Rückstandes geringer. Noch günstigere Resultate werden erzielt, wenn man das gewaschene Oel in einem Strom von Wasserdampf destillirt und dabei Marmor zusetzt, um die freie Säure zu binden. Behandlung des rohen Oeles mit alkoholischer Kalilösung scheint keine besondere Veränderung hervorzubringen; es wurden wenigstens bei der Destillation der so erhaltenen Oele im Wesentlichen dieselben Producte erhalten.

Durch Rectification kann aus allen Destillaten leicht Crotonaldehyd erhalten werden. Seine Menge ist indessen verhältnifsmäfsig gering; um so geringer, je länger der mit Salzsäure gesättigte Aldehyd gestanden hatte. Mit der Abnahme des Crotonaldehyds vermehrt sich die Menge der höher siedenden Condensationsproducte. Hat man die rohen Oele mit Wasser gewaschen, so kann man durch Aufkochen dieses Wassers noch beträchtliche Mengen von ziemlich reinem Crotonaldehyd abdestilliren.

Wird die Destillation des mit Wasser gewaschenen oder auch des mit Alkali behandelten Oels mittelst Wasserdampf ausgeführt, so setzen sich aus dem zähen Destillationsrückstand bisweilen nadelförmige Krystalle ab. Fügt man Alkohol zu und läfst einige Tage stehen, so vermehrt sich die Menge dieser Krystalle. Die so aus den Destillationsrückständen dar-

gestellte krystallisirte Substanz ist nichts anderes als Chlorbuttersäurealdehyd und es sind oben einige Analysen des in dieser Weise bereiteten Chlorbuttersäurealdehyds mitgetheilt worden.

Wechselt man bei den Destillationen mit Wasserdampf bisweilen die Vorlage, so enthalten die ersten Destillate wesentlich Crotonaldehyd, die späteren dagegen ein in Wasser untersinkendes Oel. Aus dem Oel der letzten Destillate setzen sich bisweilen direct, bisweilen erst nach einigen Tagen blätterige Krystalle ab.

Diese aus den Destillaten dargestellten blätterigen Krystalle sind die chlorhaltige Verbindung $C_{10}H_{18}Cl_2O_3$. Da diese Verbindung stets nur in sehr geringer Menge erhalten wurde, so habe ich auf eine genauere Untersuchung vorläufig Verzicht leisten müssen. Die Analysen führen zu Zahlen aus welchen ich nur die Formel $C_{10}H_{18}Cl_2O_3$ herleiten kann; aber da diese Formel sich nicht gerade durch besondere Einfachheit auszeichnet, so will ich alle ausgeführten Analysen hier mittheilen :

1. 0,2345 Grm. gaben 0,3984 Kohlensäure und 0,1470 Wasser.
2. 0,2770 Grm. gaben 0,4680 Kohlensäure und 0,1764 Wasser.
3. 0,2239 Grm. gaben 0,3781 Kohlensäure und 0,1450 Wasser.
4. 0,2513 Grm. gaben 0,4262 Kohlensäure und 0,1680 Wasser.
5. 0,2530 Grm. gaben 0,4330 Kohlensäure und 0,1700 Wasser.
6. 0,3156 Grm. gaben 0,5345 Kohlensäure und 0,2132 Wasser.

1. 0,2664 Grm. gaben 0,2980 Chlorsilber.
2. 0,3734 Grm. gaben 0,4203 Chlorsilber.
3. 0,4024 Grm. gaben 0,4605 Chlorsilber.
5. 0,2612 Grm. gaben 0,2885 Chlorsilber.

Die Verbrennungen 5. und 6., und die Chlorbestimmung 5. sind mit einer Substanz ausgeführt, die geschmolzen und längere Zeit auf 100° erhitzt war.

Daraus berechnet sich :

	Theorie		Gefunden					
			1.	2.	3.	4.	5.	6.
C_{10}	120	46,69	46,33	46,08	46,05	46,25	46,68	46,19
H_{18}	18	7,00	6,97	7,08	7,36	7,43	7,46	7,51
Cl_2	71	27,62	27,67	27,85	28,31	—	27,32	—
O_3	48	18,68	—	—	—	—	—	—
	257.							

Die Verbindung bildet breite perlmutterglänzende rhombische Plättchen oder Tafeln, bisweilen gröfsere wohlausgebildete Krystalle. Sie schmilzt bei 98°. Mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig. Von Wasser wird sie nicht, von kaltem Alkohol nur wenig gelöst; in heifsem Alkohol und in Aether ist sie leicht löslich.

Von der Constitution dieser Verbindung kann ich mir vorläufig keine Rechenschaft geben. Ihre empirische Beziehung zum Aldehyd wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$5\,C_2H_4O + 2\,HCl - 2\,H_2O = C_{10}H_{18}Cl_2O_3.$$

Höhere Condensationsproducte. — Der leitende Gedanke dieser Untersuchung veranlafste die Darstellung des durch schrittweise Condensation dreier Aldehydmolecule entstehenden Condensationsproductes C_6H_8O zu versuchen, und ich habe daher etwa 300 Grm. reinen Crotonaldehyd auf dieses höhere Condensationsproduct verarbeitet. Anfangs wurde der Crotonaldehyd mit etwa dem gleichen Gewicht Aldehyd und etwas Chlorzink 24 Stunden auf 100° erhitzt; es war fast nur Crotonaldehyd vorhanden und nur geringe Mengen von höher siedenden Producten entstanden. Dann wurde der Crotonaldehyd mit etwa dem doppelten Gewicht Aldehyd 96 Stunden auf 100° erhitzt; jetzt waren beträchtliche Mengen höher siedender Producte erzeugt worden. Genau dieselben Producte finden sich natürlich auch in den höher siedenden Antheilen von der Darstellung des Crotonaldehyds aus Aldehyd. Werden diese höher siedenden Substanzen Anfangs mit Wasserdampf destillirt und dann wiederholt für sich rectificirt, so bleibt stets ein sehr schwer flüchtiger und sogar ein nicht mehr flüchtiger Rückstand. Aus den zwischen 150 und 190° überdestillirenden Antheilen läfst sich durch wiederholtes Fractioniren eine nicht ganz unbedeutende Menge eines Oeles abdestilliren, dessen Siedepunkt bei etwa 172° zu liegen scheint. Die Analyse dieses Oeles gab Zahlen, die sich der Formel

C_6H_8O nähern. Beim Aufbewahren wird das Oel dickflüssig und nimmt eine saure Reaction an. Setzt man kleine Mengen längere Zeit der Luft aus, so bilden sich kleine nadelförmige Krystalle. Kocht man das Oel mit Wasser und Silberoxyd, so bildet sich ein krystallisirbares, in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Silbersalz, dessen Silbergehalt annähernd der Formel $C_6H_7AgO_2$ entspricht.

Diese Versuche machen es wahrscheinlich, dafs ich das dreifache Condensationsproduct des Aldehyds unter den Händen hatte; aber es ist mir bis jetzt nicht möglich gewesen, mir die Verbindung in reinem Zustand und in einer zu einer eingehenden Untersuchung hinreichenden Menge zu verschaffen. Alle Versuche, aus diesem Oel durch Wasserentziehung Benzol zu gewinnen, blieben ohne Erfolg.

Aus den höher siedenden Producten der Condensation wurde durch wiederholte Rectification ein noch höher siedendes Oel von annähernd constantem Siedepunkt abgeschieden. Die Analyse gab Zahlen, welche einigermafsen mit der Formel $C_8H_{10}O$ übereinstimmen; ich lasse es indessen dahingestellt, ob dieser Körper wirklich der vierfach-condensirte Aldehyd, oder, was auf dasselbe hinauskommt, das erste Condensationsproduct des Crotonaldehyds ist.

Von dem dreifach-condensirten Aldehyd, welcher zu dem Aldehyd in derselben Beziehung steht, wie das Phoron zum Aceton, leitet sich wohl die von Baeyer untersuchte Chlorverbindung $C_6H_{10}Cl_4$ ab, von welcher oben die Rede war. Wird nämlich bei Einwirkung von Salzsäure auf Aldehyd durch weitgehende Condensation dieser dreifach-condensirte Aldehyd gebildet, so kann sich derselbe nachher mit Chlorwasserstoff vereinigen, genau so wie es bei meinen Versuchen das dem Aldehyd näher stehende Condensationsproduct, der Crotonaldehyd, that. Da aber in dem Körper C_6H_8O zwei doppelt gebundene Kohlenstoffpaare angenommen werden müssen :

$$CH_3 - CH = CH - CH = CH - COH,$$

so erscheint eine Addition von zwei Salzsäuremoleculen wahrscheinlich. Die so gebildete Substanz, ein Bichlorcapronsäurealdehyd, könnte dann bei Einwirkung von Phosphorchlorid ihr Sauerstoffatom gegen zwei Chloratome austauschen und so die Chlorverbindung $C_6H_{10}Cl_4$ erzeugen.

Versuche mit anderen Aldehyden. Ich hatte es für geeignet gehalten, auch mit anderen Aldehyden aus der Klasse der Fettkörper einige Versuche anzustellen. Aus Valeraldid hatte ich durch Erhitzen mit Chlorzink einen bei etwa 190^0 siedenden Aldehyd erhalten, aus welchem durch Oxydation mit Silberoxyd eine Säure dargestellt werden konnte, welcher nach der Analyse des Silbersalzes die Formel $C_{10}H_{18}O_2$ zukommt. Inzwischen hat Riban *) und fast gleichzeitig mit ihm Borodine **) angezeigt, dafs sie über denselben Gegenstand zu arbeiten angefangen haben, und ich habe daher meine Versuche in dieser Richtung nicht weiter fortgesetzt. Diefs hat mich weiter veranlafst, auch ein gemischtes, aus Valeraldid und Acetaldid dargestelltes Condensationsproduct vorläufig nicht weiter zu untersuchen.

Es mag gestattet sein bei dieser Gelegenheit die Vorstellung mitzutheilen, die ich mir über die Wirkungsweise des Chlorzinks und zahlreicher anderer Substanzen bei der Aldehydcondensation und bei vielen anderen Reactionen gebildet habe. Das Endresultat solcher Condensationen ist stets Wasserentziehung und dadurch veranlafste Kohlenstoffbindung; aber der Wasseraustritt wird durch sehr geringe Mengen der einwirkenden Agentien hervorgebracht; er erfolgt selbst wenn sehr beträchtliche Mengen von Wasser zugegen sind, und er

---

*) Zeitschrift für Chemie 1870, 251.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1870, 423.

kann auch durch Substanzen hervorgerufen werden, welche nicht gerade ein besonderes Bestreben zur Wasseraufnahme zeigen. Der jetzige Stand unserer Kenntnisse berechtigt nun zu der Annahme, dafs in einer wässerigen Lösung von Chlorzink neben einer grofsen Anzahl mit Wasser verbundener Chlorzinkmolecule auch eine gewisse Anzahl wasserfreier Chlorzinkmolecule enthalten sei. Dabei findet eine fortwährende Bewegung, ein fortwährender Austausch statt, durch welchen wasserhaltige Molecule ihr Wasser verlieren, während wasserfreie Molecule Wasser aufnehmen; so jedoch, dafs der mittlere Gleichgewichtszustand stets derselbe bleibt. Sind nun Körper zugegen, welchen Wasser entzogen werden kann, so wird eine gewisse, wenn auch kleine Anzahl der wasserfreien Molecule, welche gerade im Begriff sind Wasser aufzunehmen, diefs Wasser den anwesenden Substanzen entnehmen, während andere das vorhandene Wasser benutzen. So wird, unter Mitwirkung der Zeit, von einer sehr geringen Menge eines anwesenden Agens eine sehr beträchtliche Arbeit vollbracht. Dafs auch Substanzen von geringer Begierde zur Wasseraufnahme solche Reactionen hervorzurufen im Stande sind, kann bei dieser Auffassung nicht befremden. Man sieht ferner leicht ein, dafs Erhitzung zur Hervorbringung solcher Reactionen nicht gerade nöthig ist, dafs aber erhöhte Temperatur auf den Verlauf der Umwandlung beschleunigend einwirken mufs. Ich habe mich in der That davon überzeugt, dafs mit Chlorzink versetzter Aldehyd bei Sommertemperatur in einigen Wochen, bei Herbst- und Frühlingstemperatur in einigen Monaten genau dieselbe Veränderung erleidet, welche durch mehrstündiges Erhitzen auf 100° hervorgebracht wird. Auch die Menge der fermentartig wirkenden Substanz ist nicht auf das Endresultat, sondern nur auf die Zeit, in welcher die Umwandlung erfolgt, von Einflufs.

Für das Chlorzink und ähnliche Körper könnte man vielleicht noch weiter gehen. Man könnte die Wirkung solcher Salze auf die der Salzsäure zurückführen; denn dafs eine wässerige Lösung von Chlorzink stets freie Salzsäure und freies Zinkoxyd enthält, wird jetzt wohl nicht mehr bezweifelt werden.

Eine ganz ähnliche Betrachtung ist natürlich auch auf die Fälle anwendbar, wo complicirtere Verbindungen durch Anwesenheit nur kleiner Mengen gewisser Substanzen unter Wasseraufnahme Spaltung erleiden. Das Zerfallen der Glucoside und ähnlicher Körper durch Spuren von Schwefelsäure oder von analog wirkenden Substanzen kann vielleicht auf eine derartige Reaction zurückgeführt werden.

Ich möchte weiter darauf aufmerksam machen, dafs derartige der Aldehydcondensation ähnliche Reactionen wohl unzweifelhaft bei der chemischen Thätigkeit des Pflanzenlebens eine wichtige Rolle spielen. Wenn man sich nämlich von der chemischen Pflanzenthätigkeit auch nur in allgemeinen Zügen Rechenschaft geben will, so wird man nothwendig zu der Ansicht geführt, dafs nur durch die Aufeinanderfolge und das Ineinandergreifen principiell verschiedener Reactionen der allmälige Aufbau zusammengesetzterer Substanzen aus einfacheren und in letzter Instanz aus den unorganischen Nährstoffen zu Stande kommen kann.

Zwei Categorieen von Reactionen sind schon seit lange in dem Chemismus der Pflanze angenommen, aber, so weit ich weifs, bis jetzt nicht auf einfache und experimentell nachweisbare Principien zurückgeführt worden.

Das Wesentlichste der Pflanzenthätigkeit besteht, der allgemeinen Ansicht nach, in einer Reduction. Als Träger derselben wird das Chlorophyll angesehen, aber die Art seiner Wirkung ist nicht bekannt.

Neben der Reduction ist zunächst ein synthetisches Schaffen zu berücksichtigen, also die Bildung complicirterer Molecule durch Verkittung von einfacheren. Hierher gehört zunächst die unter Austritt von Wasser stattfindende Bildung ätherartiger Verbindungen und dann die für die Pflanze noch weit characteristischere Condensation, d. h. Verkittung durch Kohlenstoffbindung. Auch sie findet meistens unter Austritt von Wasser statt.

Alle derartigen pflanzlichen Synthesen können nun, wie ich glaube, in derselben Weise gedeutet werden wie diefs oben für die Condensation des Aldehyds geschehen ist. Salze, welche erfahrungsmäfsig eine dem Chlorzink ähnliche Wirkung auszuüben vermögen, sind in allen Pflanzentheilen enthalten. Nach den beim Aldehyd gemachten Erfahrungen können minimale Mengen selbst bei Anwesenheit von Wasser und auch bei gewöhnlicher Temperatur wasserentziehend und condensirend wirken, und man wird daher die Hypothese, dafs derartige Reactionen im Pflanzenorganismus stattfinden, wohl kaum als eine gewagte bezeichnen können.

Da nun die reducirende Thätigkeit mit der synthetischen und condensirenden Hand in Hand geht, so werden die durch Condensation erzeugten Producte sich in der Regel wieder mit Wasserstoff sättigen, und man giebt sich so von manchen Phasen des pflanzlichen Aufbaues schon einigermafsen Rechenschaft.

Dabei ist nun weiter zu berücksichtigen, dafs in der Pflanze neben der reducirenden Thätigkeit auch eine oxydirende statthat, die in der Dunkelheit sogar ausschliefslich stattfindet oder wenigstens das Uebergewicht gewinnt. Durch sie werden Oxydationsproducte gebildet, die in manchen Fällen bestehen bleiben, in anderen dagegen aus Stoffen, welche einer weiteren Condensation nicht mehr fähig waren, Substanzen erzeugen, die ihrerseits weitere Condensation erfahren

können. In dieser Weise ist also ein Oxydationsprocefs als Hülfsreaction eines synthetischen Vorgangs thätig.

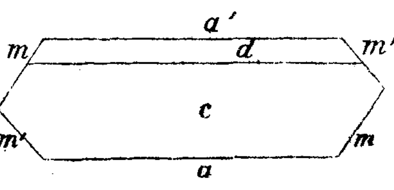
Crotonsäure. — Durch Oxydation des aus Aldehyd dargestellten Crotonaldehyds entsteht, wie schon erwähnt, leicht Crotonsäure. Setzt man geringe Mengen von Crotonaldehyd etwa auf einem Uhrglas der Luft aus, so überzieht sich die Flüssigkeit bald mit einer farblosen Haut und erstarrt in einigen Tagen zu einer durchsichtigen Krystallmasse. Vielleicht ist es diese Umwandlung, die von früheren Beobachtern für ein Verharzen gehalten worden ist. Diese directe Oxydation nimmt bei gröfseren Mengen viel Zeit in Anspruch; sie erfolgt natürlich in Sauerstoff rascher als in Luft. Operirt man in offenen Gefäfsen, so erleidet man durch Verdunstung beträchtlichen Verlust. In verschlossenen Gefäfsen, etwa unter einer mit einem Sauerstoffreservoir in Verbindung stehenden Glocke, verdichtet sich ein grofser Theil der gebildeten Crotonsäure an der Gefäfswand, und zwar wenn das Gefäfs der Sonne ausgesetzt wird in grofsen, vollständig durchsichtigen rhombischen Tafeln. Rascher, wenngleich ebenfalls nicht ohne Verlust, gelingt die Oxydation des Crotonaldehyds mit Silberoxyd. Man erwärmt den Crotonaldehyd mit viel Wasser auf nahezu 100°, trägt allmälig die berechnete Menge von Silberoxyd ein und erhitzt noch einige Zeit zum Sieden. Durch wiederholtes Auskochen mit Wasser und Erkaltenlassen der heifs filtrirten Lösung kann dann krystallisirtes crotonsaures Silber erhalten werden. Aus dem Silbersalz und auch aus den wässerigen Lösungen gewinnt man die Crotonsäure, indem man mit Salzsäure übersättigt, mit Aether ausschüttelt, den Aether abdestillirt und die rückständige Säure rectificirt.

Die so dargestellte Säure ist fest und krystallisirbar; sie schmilzt bei 72°. Der Siedepunkt wurde im Destillirkölbchen zu 180 bis 181° gefunden, bei einer Destillation nach Kopp's Angaben zu 182° (corrigirt 184°,7), als der ganze Queck-

silberfaden im Dampf stand zu 189°. Die Säure löst sich bei 19° in 12,47 Theilen Wasser; durch freiwilliges Verdunsten der wässerigen Lösung werden wohlausgebildete Krystalle erhalten.

Herr Prof. vom Rath ist so gefällig gewesen, die Form dieser Krystalle zu messen und hat mir darüber Folgendes mitgetheilt :

Die Krystalle gehören dem monoklinen System an; sie bilden unsymmetrische Prismen durch Vorherrschen der Flächen c und d; zuweilen ist die Gestalt tafelartig durch Ausdehnung der Flächen c. Das verticale Prisma mm' ist stets nur niedrig; die Fläche a ist nur sehr schmal, häufig fehlend.



Beobachtete Flächen :

m = a : b : ∞ c

a = a : ∞ b : ∞ c

c = c : ∞ a : ∞ b

d = a' : c : ∞ b.

Fundamentalwinkel :

m : c = 112° 50'

m : m' = 107° 30' (seitlich)

c : d = 125° 30'.

Axenverhältnifs :

a : b : c = 1,8065 : 1 : 1,5125.

Axenschiefe (Verticalaxe zur Klinodiagonale) : 131°.

m : d = 97°56 berechnet

= 97°40° gemessen (anliegend).

Spaltbarkeit parallel c und a. (Die Winkelmessungen sind in Folge mangelhafter Flächenbeschaffenheit nur annähernd.)

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen gefunden :

1. 0,1380 Grm. gaben 0,2834 Kohlensäure und 0,0917 Wasser.
2. 0,1353 Grm. gaben 0,2764 Kohlensäure und 0,0880 Wasser.

	Berechnet		Gefunden	
C_4	48	55,81	55,99	55,71
H_6	6	6,98	7,38	7,23
O_2	32	37,21	—	—

Das *crotonsaure Silber* ist in kaltem Wasser nur sehr schwer löslich, von siedendem Wasser wird es weit weniger gelöst als das essigsaure Silber. Es bildet kleine, meist zu Warzen oder Körnern vereinigte Kryställchen.

1. 0,1674 Grm. gaben 0,1506 Kohlensäure und 0,0460 Wasser.
2. 0,2639 Grm. gaben 0,2414 Kohlensäure und 0,0680 Wasser.
3. 0,2352 Grm. gaben 0,2097 Kohlensäure und 0,0593 Wasser.

1. 0,2423 Grm. gaben 0,1343 Silber.
2. 0,2438 Grm. gaben 0,1784 Chlorsilber.
3. 0,2307 Grm. gaben 0,1708 Chlorsilber.
4. 0,1685 Grm. gaben 0,1245 Chlorsilber.

	Berechnet		Gefunden			
			1.	2.	3.	4.
C_4	48	24,87	24,54	24,95	24,32	—
H_5	5	2,59	3,05	2,86	2,80	—
Ag	108	55,96	55,45	55,07	55,72	55,61
O_2	32	16,58	—	—	—	—
	193	100,00				

Mit einer eingehenderen Untersuchung anderer Salze dieser Crotonsäure habe ich mich vorläufig nicht aufgehalten; das Studium der bei Einwirkung von Brom entstehenden Producte ist noch nicht beendigt; von der Einwirkung oxydirender Agentien soll später die Rede sein.

Besonders wichtig schien mir das Verhalten der Crotonsäure zu schmelzendem Kalihydrat. Ich war zwar von vornherein davon überzeugt, dafs eine Säure, welche durch einfache Oxydation aus einem Aldehyd gebildet worden war, der seine Entstehung der Vereinigung zweier Essigsäurereste verdankte, beim Schmelzen mit Kalihydrat zwei Essigsäuremolecule erzeugen würde; da man aber auf die Spaltung der in die Acrylsäurereihe gehörigen Säuren mit Recht besonderen

Werth legt, so habe ich diesen Schmelzversuch mit aller Sorgfalt ausgeführt.

Crotonsaures Kali wurde mit überschüssigem Kalihydrat so lange geschmolzen, bis keine Gasentwickelung mehr stattfand. Das Product wurde mit Schwefelsäure übersättigt und mit Wasserdampf destillirt. Die Hälfte des Destillats wurde mit Kali genau neutralisirt, die andere Hälfte zugefügt und wieder destillirt. Aus der destillirten Säure und aus dem als Destillationsrückstand bleibenden Kalisalz wurden dann Silbersalze dargestellt und diese analysirt. Das Silbersalz aus dem Rückstand zeigte genau das charakteristische Aussehen des essigsauren Silbers; es gab 64,5, 64,54 und 64,6 pC. Silber; das essigsaure Silber verlangt 64,67 pC. Aus dem Destillat wurde ein Salz erhalten mit 64,14 und 64,17 pC. Silber. Dieses Silbersalz bildete kleine zu Warzen vereinigte Krystalle; eine Form, die ich öfter bei unreinem essigsaurem Silber beobachtet habe und die sich willkürlich hervorbringen läfst, indem man der Essigsäure Spuren anderer Säuren, u. a. auch Crotonsäure zufügt.

Obgleich dieser Schmelzversuch ursprünglich nicht quantitativ ausgeführt werden sollte, also geringe Verluste nicht vermieden wurden, zeigte die mit einer titrirten Kalilösung ausgeführte Neutralisation der Hälfte der überdestillirten Säure, dafs aus 5 Grm. Crotonsäure 6 Grm. Essigsäure erhalten worden waren. Wenn 1 Mol. Crotonsäure 2 Essigsäuremolecule liefert, so hätten 7 Grm. Essigsäure gebildet werden können. Bei der Destillation der zur Hälfte neutralisirten Säure waren sehr nahe 3 Grm. Essigsäure übergegangen, und ich führe diefs Resultat deshalb an, weil der alte Irrthum, als bliebe bei solchen Destillationen mit fractionirter Neutralisation saures essigsaures Kali im Rückstand, sich selbst in neueren Büchern und Abhandlungen noch vorfindet.

Man wird aus diesem Zerfallen der aus Aldehyd dargestellten Crotonsäure wohl einen weiteren Beweis für die Structurformel herleiten dürfen, die ich oben aus der Bildung des Crotonaldehyds abgeleitet habe. Wenn nämlich auch das von verschiedenen Chemikern aufgestellte „Gesetz der Spaltung", nach welchem die Säuren der Acrylsäurereihe gerade da zerfallen wo die dichtere Kohlenstoffbindung stattfindet, seither des stricten experimentellen Beweises ermangelt hat, so wird man ihm doch eine grofse Wahrscheinlichkeit nicht absprechen können. Ich glaube sogar, man darf dieses Gesetz jetzt für experimentell bewiesen ansehen; denn die Bildung des Crotonaldehyds aus Aldehyd läfst, wie ich oben gezeigt habe, kaum einen Zweifel darüber dafs bei dieser Crotonsäure die beiden mittleren Kohlenstoffatome in dichterer Bindung stehen.

Gegen diese Ansicht über die Constitution der aus Aldehyd entstehenden festen Crotonsäure ist indessen trotzdem, seitdem dieselbe durch eine vorläufige Mittheilung bekannt geworden ist, von verschiedenen Seiten Widerspruch erhoben worden.

Zunächst hat Lwow *) erklärt, die feste Crotonsäure müsse, weil sie aus Cyanallyl erhalten werden kann, nothwendig durch die Formel:

$$CH_2 = CH - CH_2 - CO_2H$$

ausgedrückt werden. Das Irrthümliche meiner Ansicht ergebe sich u. a. auch daraus, dafs Paterno und Amato durch eine der von mir angewendeten ganz analoge Reaction eine feste Crotonsäure erhalten, die sie für identisch mit der von Will und Körner aus Cyanallyl dargestellten Säure ansehen. Auch die Resultate von Paterno und Amato müfsten anders gedeutet werden, als es von diesen Chemikern geschehe.

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1870, 96 und Zeitschrift für Chemie 1870, 245.

Einige Zeit nach der Veröffentlichung meiner vorläufigen Notiz über den Crotonaldehyd hatten nämlich Paterno und Amato *) angegeben, sie hätten durch Erhitzen von Aethylidenchlorid mit Aldehyd einen über 90° siedenden Aldehyd erhalten, der bei der Oxydation eine feste Crotonsäure liefere, die in allen Eigenschaften mit der von Will und Körner aus Allylcyanid dargestellten Crotonsäure übereinstimme. Sie hatten diese und die von mir dargestellte Crotonsäure durch dieselbe Formel ausgedrückt, wie ich. In Betreff des Thatsächlichen dieser Mittheilung glaube ich mich auf die Angabe beschränken zu können, dafs ich mich durch wiederholte Versuche überzeugt habe, dafs reines Aethylidenchlorid auf Aldehyd überhaupt nicht einwirkt, dafs aber natürlich Condensation des Aldehyds eintritt, sobald das Aethylidenchlorid auch nur Spuren von Salzsäure enthält **).

Paterno, welcher Anfangs dieselbe Formel benutzt hatte, wie ich, wurde indessen bald anderer Ansicht. In ausführlichen Betrachtungen über die Constitution der Säuren aus der Acrylsäurereihe ***), deren eingehende Besprechung hier zu weit führen würde, kommt auch er jetzt zu der Ansicht, die von mir und dann auch von ihm in Gemeinschaft mit Amato dargestellte Crotonsäure sei identisch mit der aus Allylcyanid bereiteten, und sie müsse, wesentlich dieser Bildung wegen, nothwendig durch die Formel $CH_2 = CH - CH_2 - CO_2H$ ausgedrückt werden.

Auch Claus †) erklärte dann diese Formel für die aus Allylcyanid dargestellte Crotonsäure für unzweifelhaft; er

---

*) Giornale di scienze naturali ed economiche. Palermo. 6, (1870). — Separatabdruck.

**) Vgl. auch Krämer und Pinner, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1870, 76 und 390.

***) Giornale di scienze etc. Palermo. 6, 1870. — Separatabdruck.

†) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1870, 181.

meint, wenn die von mir dargestellte Crotonsäure mit der von ihm untersuchten identisch sei, so müsse sie nothwendig durch dieselbe Formel ausgedrückt, und es müsse weiter die von Lwow für die Aldehydcondensation gegebene Interpretation als die richtige angenommen werden. Erlenmeyer *) geht noch etwas weiter. Er setzt die Identität beider Crotonsäuren voraus, und ist damit einverstanden, dafs meine Formel für den aus Aldehyd entstehenden Crotonaldehyd aufgegeben werde. Dabei hält er es jedoch immer noch für geeignet hervorzuheben, dafs diese Formel für das Aldehydcondensationsproduct (Lieben's Aldehydäther) zuerst (neben einer anderen) von ihm gegeben worden sei **).

Endlich hat Tollens ***), gestützt auf seine Untersuchungen über die Allylverbindungen, die Ansicht ausgesprochen, die Crotonsäure sei $CH_2 = CH - CH_2 - CO_2H$; für meinen Schmelzversuch mit Kali, wobei Essigsäure entsteht, fehle die Erklärung; bei solchen in hohen Temperaturen ausgeführten Schmelzungen könne indefs eine innere Umsetzung stattfinden.

Man sieht leicht, dafs alle diese Behauptungen von der Grundlage ausgehen, die aus Allylcyanid dargestellte Crotonsäure müsse *nothwendig* durch die Formel :

$$CH_2 = CH - CH_2 - CO_2H$$

ausgedrückt werden; und dafs sie weiter annehmen, die aus Aldehyd dargestellte Crotonsäure sei mit der aus Allylcyanid bereiteten identisch.

An dieser Identität der festen Crotonsäure von verschiedener Herkunft ist nun freilich nicht zu zweifeln. Sie wird durch die Versuche, über welche ich weiter unten berichten will, endgültig festgestellt. Wollte man ausschliefslich die

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1870, 370.

**) Erlenmeyer, Lehrb. der org. Chemie 312.

***) Zeitschrift für Chemie 1871, 253.

physikalischen Eigenschaften berucksichtigen und den von Claus mit Crotonsäure und Allylcyanid angestellten Schmelzversuch vernachlässigen, so könnte diese Identität schon aus einem Vergleich dessen, was ich oben über die Crotonsäure aus Aldehyd angegeben habe, mit den von anderen Beobachtern über die Crotonsäure aus Allylcyanid gemachten Angaben hergeleitet werden.

Ueber die Crotonsäure aus Allylcyanid liegen nämlich die folgenden Angaben vor. Will und Körner *) fanden den Schmelzpunkt der aus dem Cyanallyl des Senföls dargestellten Crotonsäure bei 72°. Nach Bulk **) liegt der Schmelzpunkt bei 72°, der Siedepunkt constant bei 183°,8 (corrigirt 187°). Bulk findet, dafs sich die Säure bei 15° in 12,07 Th. Wasser löst; er theilt Messungen von A. Knop mit, nach welchen die Krystalle dem monoklinen System angehören. Die Winkelangaben von Knop, so wie sie in diesen Annalen ***) mitgetheilt werden, sind nun zwar offenbar mit gewissen Irrthümern behaftet, aber vier von den sechs Winkeln, welche Knop gemessen hat, stimmen mit vom Rath's Messungen, die oben angegeben wurden, sehr nahe überein.

Was dann weiter die Crotonsäure aus synthetischem Allylcyanid angeht, so hat Claus †) wiederholt die Ansicht ausgesprochen, sie sei mit der aus Senfölcyanallyl bereiteten identisch. Körner ††) hat Crotonsäure, die zum Theil aus Myronsäurecyanallyl, zum Theil aus synthetischem Allylcyanid bereitet war, zusammen verarbeitet, war also offenbar von der Identität beider überzeugt. Bulk †††) sagt, er habe sich

---

*) Diese Annalen **105**, 12.

) Daselbst **139, 62.

***) Daselbst **139**, 62.

†) Daselbst **131**, 58.

††) Daselbst **137**, 233.

†††) Daselbst **139**, 68.

davon überzeugt, dafs die aus synthetischem Allylcyanid dargestellte Crotonsäure im Wesentlichen dieselben Eigenschaften habe, wie die Säure aus dem Cyanallyl des Senföls. Endlich fanden Tollens und Rinne *), dafs der aus Glycerin mit Oxalsäure dargestellte Allylalkohol ein Allylcyanid liefert, welches denselben Siedepunkt zeigt, wie das Cyanallyl aus Senföl, und dafs die daraus bereitete Crotonsäure grofse Tafeln bildet, die bei 72° schmelzen.

So weit also stimmen alle Eigenschaften für die in verschiedener Weise bereiteten festen Crotonsäuren überein.

Ueber das Zerfallen der aus Cyanallyl entstehenden Crotonsäure lagen bis vor Kurzem nur ältere Angaben von Claus **) vor. Er sagt, die Säure gehöre unzweifelhaft in die Reihe der Oelsäure; denn neben der charakteristischen Eigenschaft, schon beim Concentriren mit überschüssigem Kalihydrat wenigstens zum Theil in Essigsäure überzugehen, u. s. w. Später hat indefs Claus ***) diese Angabe als irrthümlich zurückgenommen. Er versichert jetzt, die aus Cyanallyl dargestellte Crotonsäure liefere beim Schmelzen mit Kalihydrat *keine Spur* von Essigsäure, sie zerfalle vielmehr genau wie die von Frankland und Duppa dargestellte Methacrylsäure in Propionsäure und Kohlensäure. Diefs führe unzweifelhaft zu der Structurformel :

$$CH_2 = CH - CH_2 - CO_2H,$$

wie sie ja auch nach der bis jetzt für die Allylverbindungen wohl allgemein gültigen Auffassung a priori zu erwarten war.

Man sieht, dafs diese Angaben Widersprüche einschliefsen, die wohl geeignet sind in Verlegenheit zu bringen. Nach den physikalischen Eigenschaften ist die aus Aldehyd dargestellte

*) Diese Annalen **159**, 105.

) Daselbst **131, 66.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1870, 180.

Crotonsäure identisch mit der aus Allylcyanid bereiteten; aber beim Schmelzen mit Kali liefert die erstere nur Essigsäure, die zweite dagegen Propionsäure neben Kohlensäure.

Soll man danach annehmen, dafs es zwei chemisch verschiedene Crotonsäuren gebe, die sich zufällig in ihren physikalischen Eigenschaften bis zum Verwechseln ähnlich sehen? Soll den Allylverbindungen zu Liebe die Condensation des Aldehyds anders interpretirt werden, als diefs oben geschehen ist, trotz aller Gründe, die sich zu Gunsten dieser Interpretation aufführen lassen und die oben zusammengestellt sind. Soll man mit Tollens annehmen, beim Schmelzen mit Kali fände innere Umsetzung statt, diefs sei bei meinem Versuche der Fall gewesen, bei dem von Claus aber nicht? Oder darf man vielleicht andererseits der Vermuthung Raum geben, Claus habe aus einem an Propyljodid reichen Allyljodid ein Gemenge von Buttersäure und Crotonsäure dargestellt, so dafs er beim Schmelzen mit Kali ein Gemisch von Buttersäure und Essigsäure erhielt, durch dessen weitere Verarbeitung er dann ein Silbersalz gewann, welches zufällig die Zusammensetzung des propionsauren Silbers zeigte? War sein propionsaures Silber vielleicht ein gemischtes Salz, welches neben Essigsäure noch Crotonsäure enthielt, die der Zersetzung entgangen war, und hat er dabei Kohlensäure, die aus dem Kali oder aus Verunreinigungen stammte, für ein wesentliches Spaltungsproduct gehalten?

Es ist einleuchtend, dafs diese Fragen nur durch eine sorgfältige Wiederholung der Claus'schen Versuche beantwortet werden können; zu meiner persönlichen Ueberzeugung habe ich einstweilen folgenden Versuch angestellt.

Ich habe genau nach der von Claus gegebenen Vorschrift Allyljodid dargestellt, dieses in Allylcyanid umgewandelt und das Product ohne weitere Reinigung verarbeitet, weil auch Claus auf die Reindarstellung des Cyanids Verzicht

geleistet zu haben scheint. Aus der mit Wasser überdestillirten Säure, welche Claus, wie es scheint, direct zur Darstellung der von ihm beschriebenen Salze verwendet hat, wurde die Säure mit Aether ausgeschüttelt und destillirt. Sie ging, ohne dafs sich dabei ein constanter Siedepunkt markirte, zwischen 170 und 195° über. In dem zwischen 180 und 195° übergegangenen Antheil bildeten sich beim Abkühlen unter 0° einzelne Krystalle, wie diefs auch Claus angiebt. Da nun ein solches theilweises Erstarren, eben so wie das stetige Steigen des Siedepunkts, nicht gerade als Kriterien einer reinen Substanz gelten können, so habe ich das schwerlösliche Silbersalz dargestellt und aus diesem die Säure wieder abgeschieden. Die ätherische Lösung gab jetzt beim Verdunsten direct Krystalle. Ein beträchtlicher Theil destillirte bei 180 bis 185° über und erstarrte sofort krystallinisch; dabei markirte sich der Siedepunkt bei 182°. Eine geringe Menge höher siedender Producte blieb beim Erkalten flüssig. Die zwischen Papier ausgeprefsten Krystalle schmolzen bei 71°,5.

Ein Schmelzversuch mit Kali wurde genau ausgeführt wie bei der Crotonsäure aus Aldehyd. Die mit Wasser überdestillirte Säure wurde zur Hälfte neutralisirt und nochmals destillirt. Der Destillationsrückstand gab ein Silbersalz, welches ganz die charakteristische Form des essigsauren Silbers besafs und 64,1 pC. Silber lieferte. Aus der überdestillirten Säure wurde, genau wie früher, ein klein krystallisirendes Silbersalz erhalten von 64,2 pC. Silber. Dabei waren aus 0,36 Grm. Crotonsäure 0,38 Grm. Essigsäure erhalten worden, während 0,49 Grm. hätten gebildet werden können.

Ich will nur die sachlichen Schlüsse mittheilen, die, nach meinem Dafürhalten, aus diesen Resultaten gezogen werden können. Es sind die folgenden. Die Crotonsäure aus Allylcyanid ist absolut identisch mit der aus Aldehyd dargestellten. Aus dem Verhalten beider gegen schmelzendes Kalihydrat und

aus der synthetischen Bildung des Crotonaldehyds aus Aldehyd leitet sich für die feste Crotonsäure die Formel :

$$CH_3 - CH = CH - CO_2H$$

her. Die noch zu hebende Schwierigkeit liegt also in der Bildung der Crotonsäure aus Allylverbindungen. Auf diese Frage soll in dem folgenden Theil dieser Mittheilungen näher eingegangen werden.

Schliefslich mag es gestattet sein über Crotonsäuren von anderer Herkunft einige Bemerkungen hier anzuschliefsen, die man als Ergänzung der oben über die Crotonsäure zusammengestellten Erfahrungen vielleicht willkommen finden wird.

Die von Wislicenus *) aus β-Oxybuttersäure dargestellte Crotonsäure, für welche der Schmelzpunkt bei 71 bis 72°, der Siedepunkt bei 180 bis 182° (corrigirt) gefunden wurde, ist offenbar mit der Crotonsäure aus Aldehyd und aus Allylcyanid identisch.

Was dann weiter die flüssige Crotonsäure angeht, welche Stacewicz **) durch Erhitzen eines Gemenges von Chloraceten, Chloressigsäure und Silber erhalten haben will, so bedarf dieselbe wohl kaum mehr der Erwähnung. Seitdem ich in Gemeinschaft mit Dr. Zincke ***) nachgewiesen habe, dafs das Chloraceten nicht existirt, wird man kaum daran zweifeln können, dafs bei dem Versuch von Stacewicz weder die Chloressigsäure noch das Silber eine Rolle gespielt haben; man wird vielmehr annehmen müssen, die in dem sogenannten Chloraceten enthaltene Salzsäure habe condensirend auf Aldehyd eingewirkt und so Crotonaldehyd erzeugt. Da Stacewicz die Bildung einer Säure erwartet hatte, so mag er sauer reagirenden Crotonaldehyd für eine flüssige Crotonsäure an-

*) Diese Annalen **149**, 214; und Zeitschr. f. Chemie 1869, 326.

**) Zeitschrift für Chemie 1869, 321.

***) Siehe die folgende Mittheilung.

gesehen haben; hätte er aus dem analysirten Silbersalz die Säure wieder abgeschieden, so würde er wohl feste Crotonsäure erhalten haben.

Eine andere flüssige Crotonsäure ist schon 1858 von Schlippe *) beschrieben worden. Sie soll im Crotonöl vorkommen und beim Schmelzen mit Kali nur Essigsäure liefern. Geuther und Frölich **) haben bei einer neueren Untersuchung des Crotonöls keine Säure von der Zusammensetzung $C_4H_6O_2$ erhalten können. Man mufs nun freilich zugeben, dafs Schlippe's Angaben nicht völlig den Anforderungen genügen, die man jetzt zu stellen gewohnt ist; aber man kann andererseits nicht leugnen, dafs zwei Analysen des Silbersalzes zu Zahlen führten, welche sehr gut mit der Formel des crotonsauren Silbers übereinstimmen, während sie die von Geuther und Frölich gegebene Interpretation kaum zulassen. Dafs alle Essigsäure, welche Schlippe bei seinem Schmelzversuch erhielt, schon in der angewandten Säure enthalten war, ist ebenfalls schwer anzunehmen, weil dann die angewandte Säure schon vor dem Schmelzen reine Essigsäure hätte sein müssen. Ich bin ganz damit einverstanden, dafs man Schlippe's Crotonsäure vorläufig für verdächtig ansieht, aber ich bin immerhin der Meinung, die Untersuchung Eines Crotonöls berechtige noch nicht die Behauptung, in keiner Sorte Crotonöl sei jemals Crotonsäure enthalten.

Eine weitere flüssige Säure von der Formel $C_4H_6O_2$ ist von Geuther ***) dargestellt und als Quartenylsäure bezeichnet worden. Sie soll durch Rückwärtssubstitution aus

---

*) Diese Annalen **105**, 21.

**) Zeitschrift für Chemie 1870, 26 und 549.

***) Zeitschrift für Chemie 1869, 270; 1870, 27; und Journ. f. pr. Chemie 1871, 441.

einer der beiden chlorhaltigen Säuren $C_4H_5ClO_2$ entstehen, welche aus Aethyldiacetsäure durch Einwirkung von Phosphorchlorid und nachheriges Behandeln mit Wasser gebildet werden Geuther war früher der Ansicht, diese Säure sei identisch mit Schlippe's Crotonsäure, an deren Existenz er jetzt nicht mehr glaubt. Diese Quartenylsäure liefert nach Geuther beim Schmelzen mit Kalihydrat nur Essigsäure. Wenn man diesem Schmelzversuch Zutrauen schenken will, so ist die Quartenylsäure schwer zu deuten; aber es ist zu bedauern, dafs Geuther die Säure nicht aus dem Silbersalz wieder abgeschieden hat. Die andere aus der Aethyldiacetsäure entstehende chlorhaltige Säure liefert bei der Rückwärtssubstitution gewöhnliche Crotonsäure, für welche Geuther den Namen Tetracrylsäure vorschlägt.

Frankland und Duppa's Methacrylsäure ist mit der Crotonsäure isomer; sie wird wohl mit Recht durch die Formel ausgedrückt, die man ihr jetzt beilegt.

(Fortsetzung folgt.)
